



# AUSLEGESCHRIFT

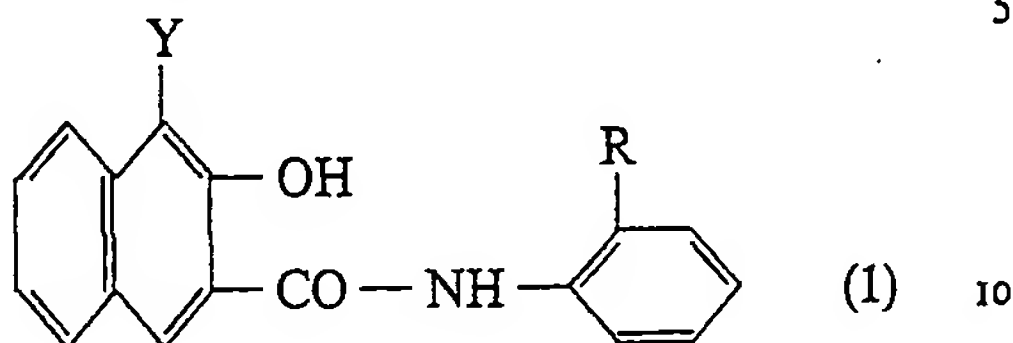
## 1 228 731

Deutsche Kl.: 22 a - 1

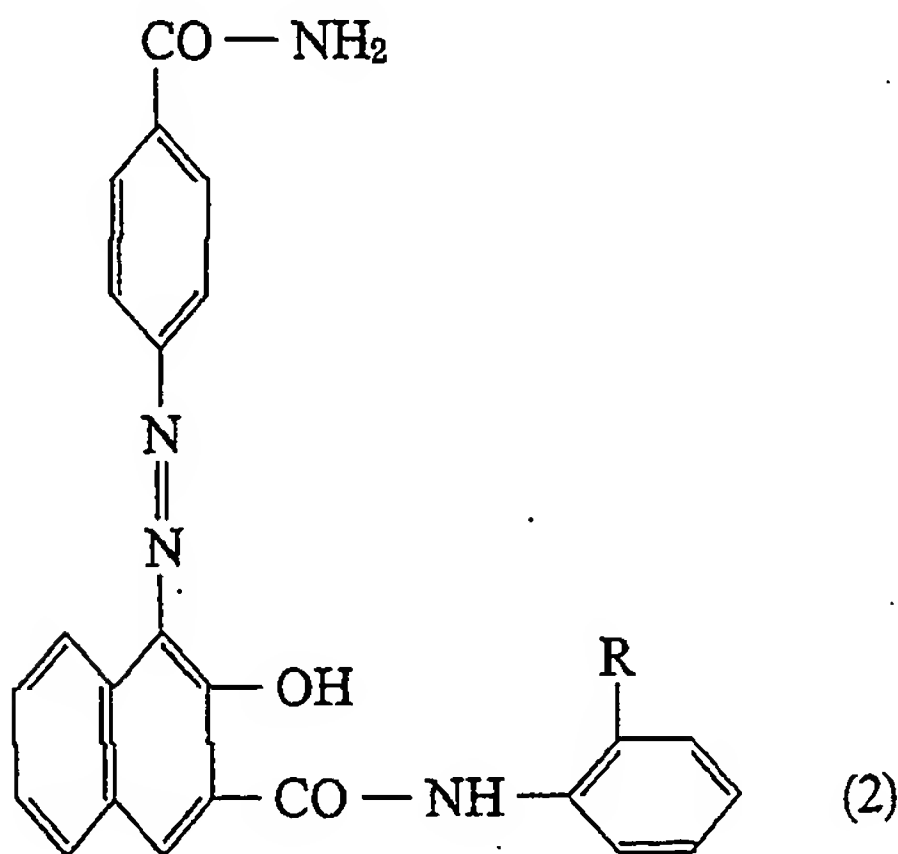
Nummer: 1 228 731  
Aktenzeichen: F 39238 IV c/22 a  
Anmeldetag: 13. März 1963  
Auslegetag: 17. November 1966

### 1

Es wurde gefunden, daß man wasserunlösliche Monoazofarbstoffe erhält, wenn man diazotiertes 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid mit Azokomponenten der Formel (1)



worin R eine Methyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe und Y ein Wasserstoffatom oder die Gruppe  $-\text{CH}_2\text{X}$  bedeutet, in der X für den Rest eines gegebenenfalls substituierten primären oder sekundären aliphatischen Amins oder einer hydrierten heterocyclischen Stickstoffbase steht, unter Bildung von Farbstoffen der Formel (2)



kuppelt, worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt.

Die Herstellung der Farbstoffe der Formel (2) durch Kupplung kann in Substanz, auf der Faser oder auf einem anderen Substrat erfolgen. Zur Herstellung in Substanz kuppelt man die Diazo- und Azokomponente in wäßrigem Medium, zweckmäßig in Gegenwart eines nichtionogenen, anionaktiven oder kationaktiven Dispergiermittels oder in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie z. B. Pyridin, Chinolin oder Dimethylformamid. Kuppelt man in wäßrigem Medium, so ist es für die Erzielung einer optimalen Kornbeschaffenheit der Pigmente günstig, das Kupplungsgemisch einige Zeit zu erhitzen, beispielsweise zu kochen und dabei geringe Mengen eines organischen Lösungsmittels, wie z. B. Pyridin,

Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen

Anmelder:  
Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/M.

Als Erfinder benannt:  
Dipl.-Chem. Dr. Joachim Ribka,  
Offenbach/M.-Bürgel

### 2

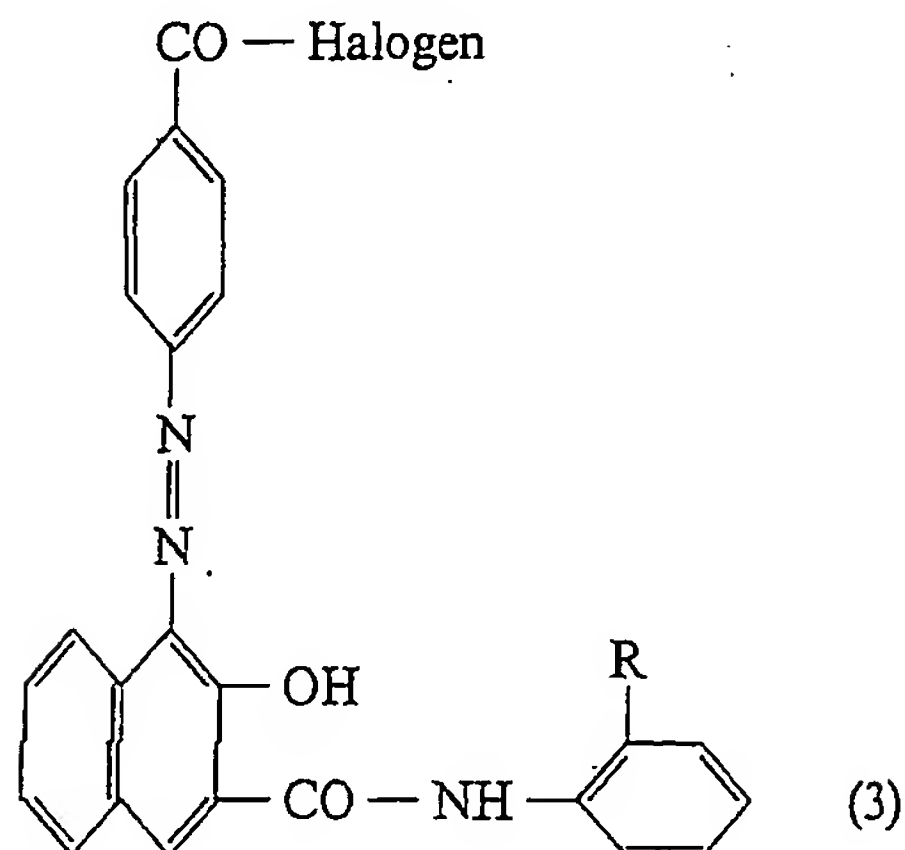
einen Kohlenwasserstoff, z. B. Dichlorbenzol, einen Phthalsäuredialkylester oder Harzseife zuzugeben. Zur Erzielung besonders reiner und echter Färbungen ist es zweckmäßig, die durch Kupplung in Substanz hergestellten Farbstoffe zu reinigen, beispielsweise mit Pyridin, Dimethylformamid oder einem anderen geeigneten organischen Lösungsmittel einige Zeit, gegebenenfalls in der Wärme, zu verrühren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, zur Überführung in eine feinverteilte Form das Rohpigment mit einem geeigneten Mahlhilfsmittel zu vermahlen.

Die Herstellung der Farbstoffe durch Kupplung auf Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie z. B. Baumwolle, regenerierte Cellulose, Polyvinylalkoholfaser, Acetatseide oder Polyamidfasern, erfolgt nach den aus der Eisfarbentechnik bekannten Färbe- oder Druckverfahren.

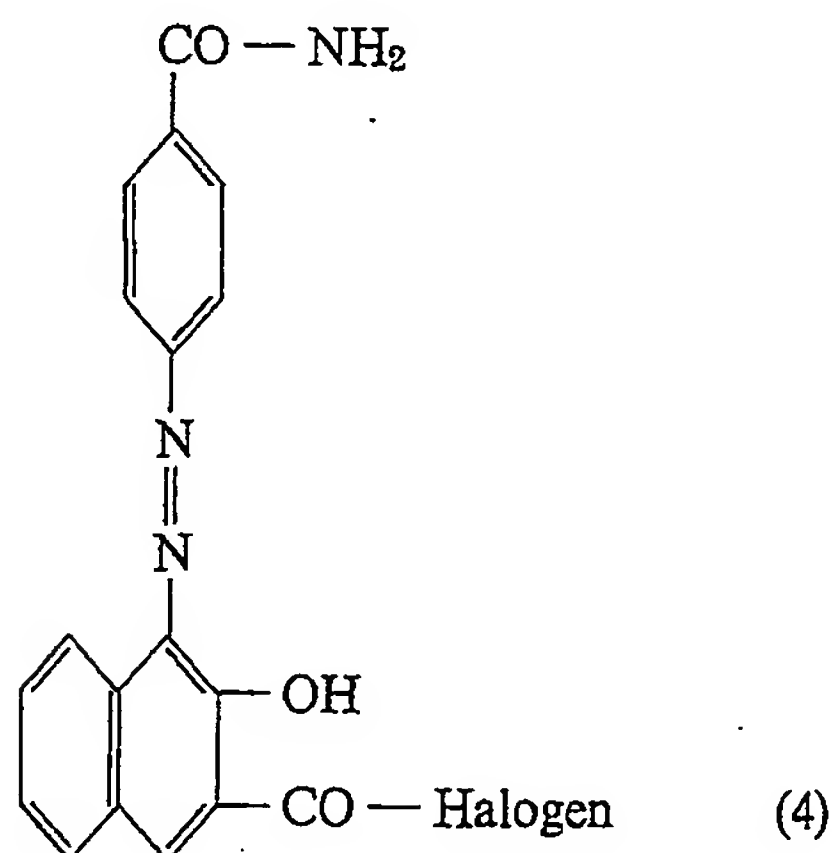
Die Kupplung kann auch auf einem anderen Substrat, z. B. auf Schwerspat, durchgeführt werden.

Die Herstellung der Farbstoffe der Formel (2) kann in Abänderung des vorstehend erläuterten Verfahrens auch durch Kondensation, und zwar auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise kann man das durch Kuppeln von diazotierter 1-Aminobenzol-4-carbonsäure mit 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol, -2-methoxybenzol oder -2-äthoxybenzol und anschließende Behandlung mit säurehalogenierenden Mitteln, wie Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phos-

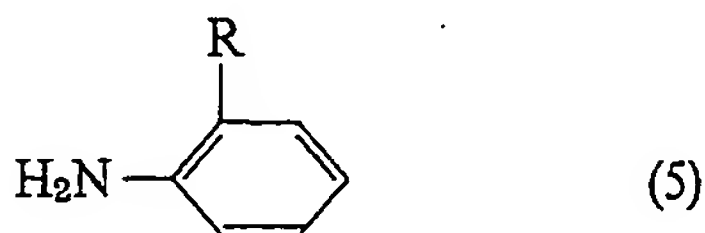
phorpentabromid oder Thionylchlorid, erhältliche Carbonsäurehalogenid der Formel (3)



worin R eine Methyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe bedeutet, mit Ammoniak oder Ammoniak abgebenden Mitteln, wie z. B. Ammoniumsalzen, kondensieren, oder man kann das durch Kuppeln von diazotiertem 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid mit 2,3-Oxynaphthoesäure und anschließende Behandlung mit säurehalogenierenden Mitteln erhältliche Carbonsäurehalogenid der Formel (4)



mit einem Amin der Formel (5)



worin R die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt, kondensieren, zweckmäßig in einem indifferenten Lösungsmittel, wie z. B. Dichlorbenzol, Toluol oder Dioxan.

Die durch Kupplung oder Kondensation in Substanz hergestellten Farbstoffe stellen wasserunlösliche Pigmente dar, die sich durch eine gute Licht- und Lösungsmittlechtheit der damit hergestellten Färbungen auszeichnen. Die Farbstoffe eignen sich zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterialien aus pflanzlichen oder tierischen Fasern, wie Wolle,

Baumwolle oder Leinen, aus halbsynthetischen Fasern, wie regenerierte Cellulose, z. B. Kunstseide oder Viskose, oder aus synthetischen Fasern, wie Polykondensations-, Polymerisations- oder Polyadditionsverbindungen, nach den üblichen Pigmentfärbe- oder Pigmentdruckverfahren. Die Farbstoffe können auch Spinnmassen, gegebenenfalls vor der Polykondensation oder Polymerisation, zugegeben werden. Sie eignen sich ferner zum Färben oder Bedrucken von Papier, Pappe sowie zum Färben von Papiermassen, ferner zum Färben von Lacken und Filmen verschiedener Zusammensetzung, z. B. solchen aus Celluloseacetat, Cellulosepropionat oder Cellulosebutyrat, Nitrocellulose, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Copolymeren aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Polyäthylen, Polypropylen, Polyamiden, Polyacrylnitril oder dessen Copolymerisaten, Polyester oder Alkydharzen.

Die neuen Farbstoffe eignen sich außerdem zum Färben von natürlichen oder Kunstharzen, z. B. Epoxydharzen, Polyesterharzen, Vinylharzen, Polystyrolharzen, Alkydharzen oder Aldehydharzen, wie Phenol-, Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, sowie zum Färben von Emulsionen aus Kunstharzen, wie z. B. Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionen, ferner zum Färben von natürlichen kautschukartigen Materialien, wie Kautschuk oder Guttapercha, oder von synthetischen vulkanisierbaren Materialien, wie Polychloropren, olefinischen Polysulfiden, Polybutadien oder Copolymeren aus Butadien und Styrol oder aus Butadien und Acrylnitril.

Aus der britischen Patentschrift 884 655 und der deutschen Patentschrift 1 019 416 sind bereits Farbstoffe ähnlicher Konstitution bekannt, die sich im wesentlichen nur durch die Art bzw. die Stellung der Substituenten am Benzolrest der Diazokomponente unterscheiden. Gegenüber dem in der letztgenannten Patentschrift beschriebenen Monoazofarbstoff aus diazotiertem 1-Amino-2-chlorbenzol-5-carbonsäureamid und 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-äthoxybenzol zeichnen sich die verfahrensgemäß erhältlichen Farbstoffe nächstvergleichbarer Struktur durch eine bessere Ausblutechtheit der damit hergestellten Polyvinylchloridfärbungen aus.

#### Beispiel 1

13,6 Gewichtsteile 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid werden mit 60 Volumteilen 5 n-Salzsäure einige Zeit verrührt. Dann wird das Gemisch mit Wasser verdünnt und bei 10°C mit 20 Volumteilen 5 n-Natriumnitritlösung diazotiert. Die erhaltene Diazoniumlösung läßt man nach einer Klärung mit Kieselgur bei 25 bis 30°C im Verlauf von 30 bis 45 Minuten in eine geklärte Lösung von 32 Gewichtsteilen 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-äthoxybenzol in 1000 Volumteilen Pyridin einlaufen. Nach Beendigung der Kupplung wird noch 1 Stunde nachgerührt, der Farbstoff abgesaugt, durch eine Wasserdampfdestillation von noch anhaftendem Pyridin befreit, erneut abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Man erhält einen blautichigroten Pigmentfarbstoff.

Die mit diesem Farbstoff hergestellten graphischen Drucke, Lackierungen, Polyvinylchloridfärbungen und Textilfärbungen zeigen einen reinen blautichigroten Farbton und besitzen eine gute Licht- und Lösungsmittlechtheit.

## Beispiel 2

Verfährt man nach den Angaben des Beispiels 1 und verwendet an Stelle von 32 Gewichtsteilen 1 - (2',3' - Oxynaphthoylamino) - 2 - äthoxybenzol 30,5 Gewichtsteile 1 - (2',3' - Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol oder 29 Gewichtsteile 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol, so erhält man Pigmentfarbstoffe, deren Färbungen im Farbton etwas bläulichiger, in den Echtheiten jedoch ähnlich dem im Beispiel 1 beschriebenen Farbstoff sind.

## Beispiel 3

23 Gewichtsteile des durch Kuppeln von 1 Mol diazotierter 1-Aminobenzol-4-carbonsäure mit 1 Mol 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-äthoxybenzol erhältlichen Monoazofarbstoffes werden mit 300 Volumteilen Chlorbenzol unter Rückfluß erhitzt, und die vorhandene geringe Menge Wasser wird azeotrop abdestilliert. Man kühlt das Gemisch auf 70°C, gibt 2,5 Volumteile Dimethylformamid und 5 Volumteile Thionylchlorid hinzu, erhitzt allmählich zum Sieden und kocht so lange, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Das entstandene Carbonsäurechlorid des Farbstoffes wird abgesaugt und mit Chlorbenzol und Petroläther gewaschen. 5 Gewichtsteile des Carbonsäurechlorids werden mit 250 Volumteilen Dioxan und 5 Gewichtsteilen Ammoniumacetat 2 1/2 Stunden auf dem Dampfbad unter Rühren erhitzt. Die Amidierung des Carbonsäurechlorids setzt sehr rasch ein. Der entstandene Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Pigment entspricht im Farbton praktisch dem im Beispiel 1 beschriebenen Farbstoff.

## Beispiel 4

13,6 Gewichtsteile 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, diazotiert. Inzwischen werden 33 Gewichtsteile 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-äthoxybenzol mit 450 Volumteilen Wasser und 42 Volumteilen 5 n-Natronlauge heiß gelöst und die Lösung geklärt. Diese Lösung läßt man innerhalb 30 bis 45 Minuten bei 10 bis 15°C unter Rühren in die Diazolösung einlaufen, der man zuvor 7 Volumteile Eisessig, 50 Volumteile 2 n-Natriumacetatlösung und 2 Gewichtsteile eines Einwirkungsproduktes von etwa 20 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Stearylalkohol zugesetzt hat. Nach beendeter Kupplung werden nacheinander wäßrige Lösungen von 5 Gewichtsteilen Harzseife und 3 Gewichtsteilen Chlorcalcium zugesetzt, und das Gemisch wird 1 Stunde gekocht. Der erhaltene Farbstoff wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die mit diesem Farbstoff hergestellten Färbungen entsprechen im Farbton und in den Echtheitseigenschaften praktisch denjenigen, die mit dem im Beispiel 1 beschriebenen Farbstoff erhalten werden.

Durch Abänderung der Kupplungsbedingungen kann man den Farbstoff in einer anderen Teilchenform herstellen, wodurch sich der Farbton ändert. Beispielsweise erhält man einen Farbstoff, der deutlich gelbstichigere Rotfärbungen ergibt, wenn man die Kupplung folgendermaßen durchführt:

33 Gewichtsteile 1 - (2',3' - Oxynaphthoylamino)-2-äthoxybenzol werden in verdünnter, wäßriger Natronlauge, wie oben beschrieben, gelöst. Die

geklärte Lösung wird bei 0 bis 3°C durch Zugabe von Essigsäure in Gegenwart eines Einwirkungsproduktes von etwa 20 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Stearylalkohol gefällt und mit einer nach den Angaben des Beispiels 1 aus 13,6 Gewichtsteilen 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid hergestellten Diazoniumlösung bei 35 bis 40°C und einem pH-Wert von 6,5 gekuppelt. Nach beendeter Kupplung wird das Gemisch nacheinander mit der wäßrigen Lösung von 5 Gewichtsteilen Harzseife und 3 Gewichtsteilen Chlorcalcium versetzt, 1 Stunde gekocht, dann wird der Farbstoff abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

## Beispiel 5

14 g 1 - (2',3' - Oxynaphthoylamino) - 2 - methoxybenzol werden durch Aufkochen in 11 weichem Wasser, das 14 ccm Natronlauge (32,50%ig) und 20 ccm eines Netzmittels vom Typ der Olsulfonate enthält, gelöst. Dann wird Baumwollgewebe in die angegebene Lösung getaucht und zwischen Walzen auf eine Flüssigkeitsaufnahme von 100% des Warengewichtes abgequetscht. Anschließend wird mit Hilfe von Warmluft oder Kontakthitze getrocknet.

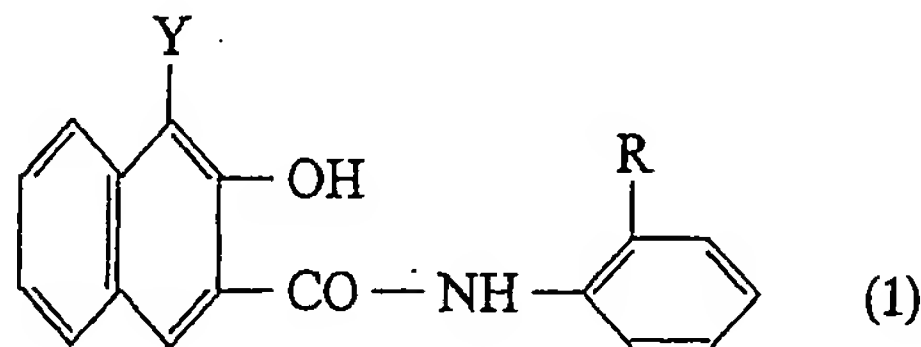
Das so imprägnierte Gewebe wird dann in das nachstehende Bad getaucht und wieder zwischen Walzen auf eine Flüssigkeitsaufnahme von 100% vom Warengewicht abgequetscht:

7,5 g 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, diazotiert und in 11 Wasser eingerührt, das 1 g eines Einwirkungsproduktes von etwa 20 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Octadecylalkohol und zusammen mit der durch die Diazotierungsflotte eingebrachten Säure eine Menge an Essigsäure enthält, die ausreicht, um 14 ccm Natronlauge (32,50%ig) zu neutralisieren (18,5 ccm Essigsäure [50%ig]). Anschließend wird das Gewebe in Wasser gespült, mit 1 g eines Einwirkungsproduktes von etwa 10 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Nonylphenol und 3 g Soda im Liter Wasser 15 Minuten bei 95°C nachbehandelt, gespült und getrocknet.

Man erhält eine Rotfärbung von guten Echtheitseigenschaften.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man diazotiertes 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid mit Azokomponenten der Formel (1)

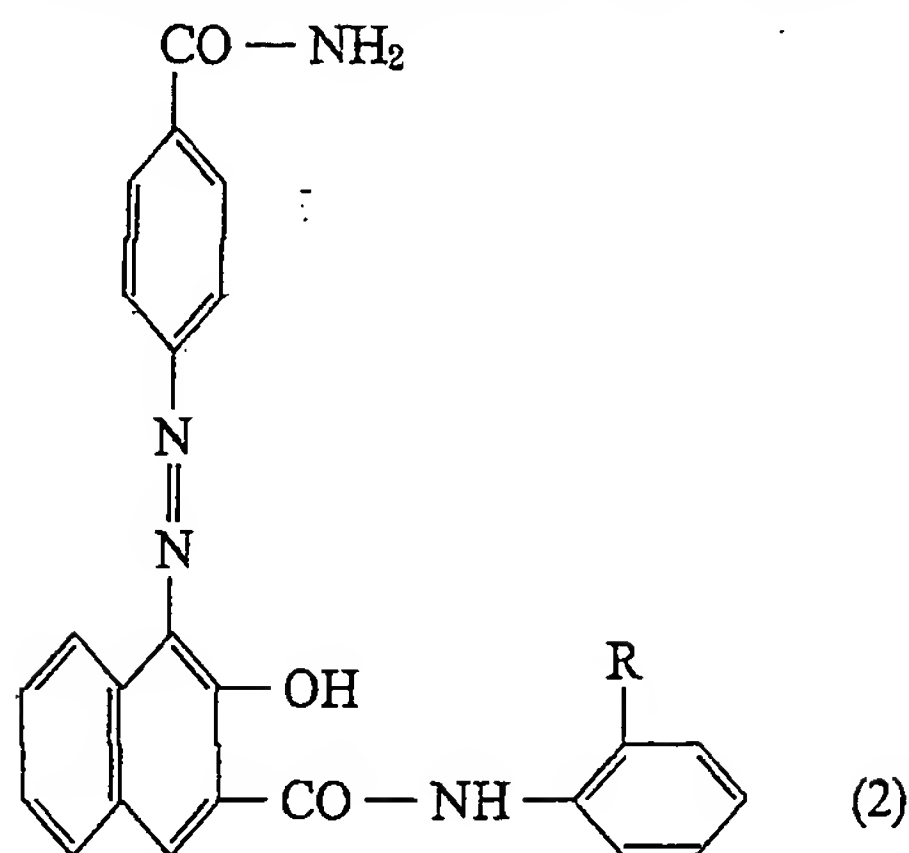


worin R eine Methyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppe und Y ein Wasserstoffatom oder die Gruppe —CH<sub>2</sub>X bedeutet, in der X für den Rest eines gegebenenfalls substituierten primären oder sekundären aliphatischen Amins oder einer hydrierten heterocyclischen Stickstoffbase steht,



7

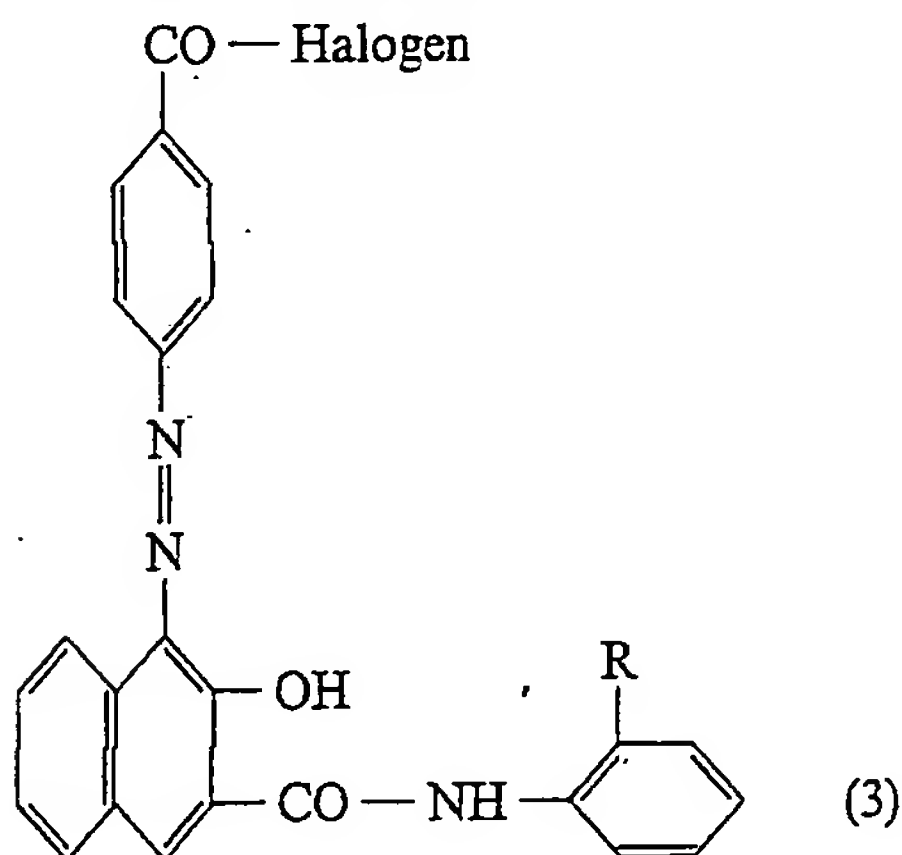
unter Bildung von Farbstoffen der Formel (2)



kuppelt, worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt.

2. Verfahren zur Herstellung von wasserunlös-  
lichen Monoazofarbstoffen der Formel (2) in  
Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß man

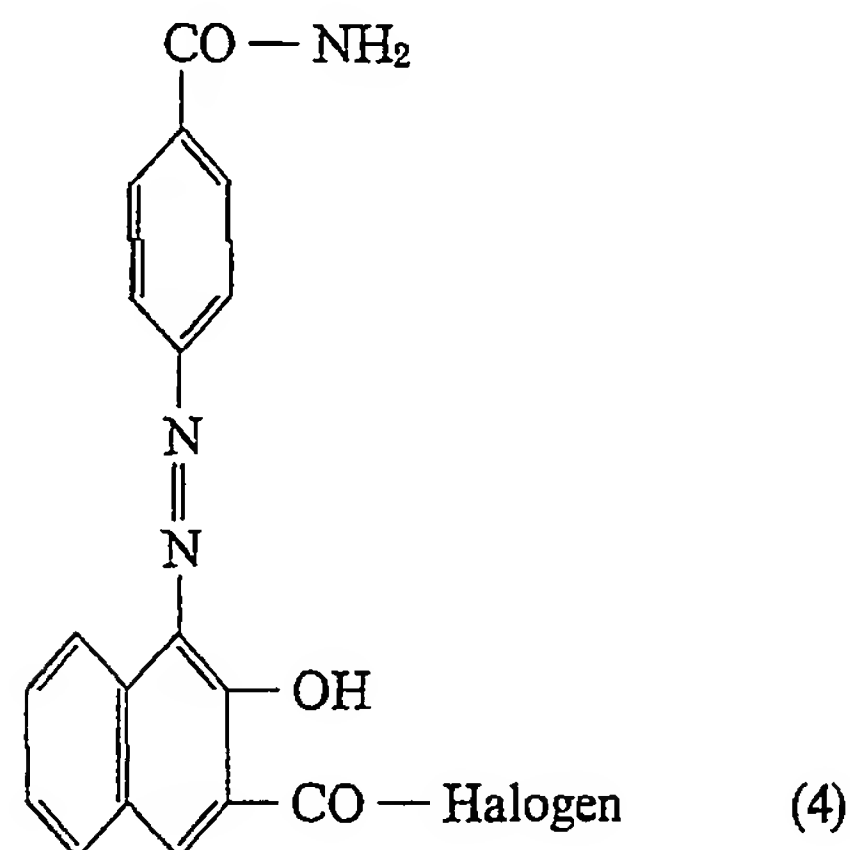
a) das Carbonsäurehalogenid der Formel (3)



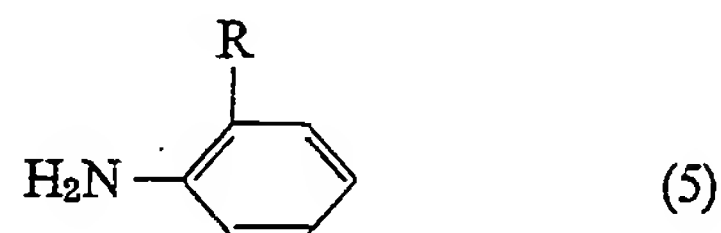
Bei der Bekanntmachung der Anmeldung ist eine Färbetafel mit Erläuterungen ausgelegt worden.

8

worin R die im Anspruch 1 angegebene Be-  
deutung besitzt, mit Ammoniak oder Am-  
moniak abgebenden Mitteln kondensiert oder  
b) das Carbonsäurehalogenid der Formel (4)



mit einem Amin der Formel (5)



worin R die im Anspruch 1 angegebene Be-  
deutung besitzt, kondensiert.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 019 416;  
britische Patentschrift Nr. 884 655.